

**TETRAFLUOROETHYLENE RESIN MOLDING MATERIAL EXCELLENT IN HIGH-FREQUENCY ELECTRICAL PROPERTIES**

**Publication number:** JP2001288227

**Publication date:** 2001-10-16

**Inventor:** ONO SHINSEI; NANBA YOSHINORI; KASAI SHUNJI;  
YOSHIMOTO HIROYUKI; YANO SHINICHI; SHIMIZU  
TETSUO

**Applicant:** DAIKIN IND LTD

**Classification:**

**- international:** *B29C47/00; C08F214/26; C08F259/08; C08J5/00;  
H01B3/44; H01B11/18; B29C47/00; C08F214/00;  
C08F259/00; C08J5/00; H01B3/44; H01B11/18; (IPC1-  
7): C08F214/26; B29C47/00; C08F259/08; C08J5/00;  
H01B3/44; H01B11/18; C08F214/26; C08F214/28;  
C08F216/14; B29K27/00; B29L31/34; C08L27/18*

**- european:**

**Application number:** JP20000236094 20000803

**Priority number(s):** JP20000236094 20000803; JP20000027557 20000204

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001288227**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fluoro resin molding material which is easily molded, exhibits excellent electrical properties in the microwave region, especially a low dielectric tangent, can give a molded article excellent in surface smoothness, and is useful as a material for microwave apparatuses such as satellite communication apparatuses and portable telephone base stations, e.g. as a covering material for coaxial cables. **SOLUTION:** This tetrafluoroethylene resin molding material, excellent in high-frequency electrical characteristics, gives a molded article having a specific permittivity at 12 GHz of 2.2 or lower and a dielectric tangent of  $1.90 \times 10^{-4}$  or lower. Preferably, a copolymer of 99.9-99.9999 mol% tetrafluoroethylene and 0.0001-0.1 mol% specific perfluoromonomer is used as the tetrafluoroethylene resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288227

(P2001-288227A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 214/26		C 0 8 F 214/26	4 F 0 7 1
B 2 9 C 47/00		B 2 9 C 47/00	4 F 2 0 7
C 0 8 F 259/08		C 0 8 F 259/08	4 J 0 2 6
C 0 8 J 5/00	C E W	C 0 8 J 5/00	C E W 4 J 1 0 0
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44	C 5 G 3 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-236094(P2000-236094)  
 (22) 出願日 平成12年 8 月 3 日 (2000. 8. 3)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-27557(P2000-27557)  
 (32) 優先日 平成12年 2 月 4 日 (2000. 2. 4)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002853  
 ダイキン工業株式会社  
 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番12号  
 梅田センタービル  
 (72) 発明者 小野 真誠  
 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン  
 工業株式会社淀川製作所内  
 (72) 発明者 難波 義典  
 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン  
 工業株式会社淀川製作所内  
 (74) 代理人 100065226  
 弁理士 朝日奈 宗太 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高周波電気特性に優れたテトラフルオロエチレン系樹脂成形用材料

(57) 【要約】

【課題】 成形加工が容易で、しかもマイクロ波領域でも電気特性、とくに低い誘電正接を有し、かつ表面の平滑性に優れた成形品を与えることができ、衛星通信機器、携帯電話基地局などのマイクロ波を使用する機器に使用する資材、たとえば同軸ケーブルなどの被覆材料として有用なフッ素系樹脂成形用材料を提供する。

【解決手段】 12GHzにおける比誘電率が2.2以下で誘電正接が $1.90 \times 10^{-4}$ 以下の成形品を与える高周波電気特性に優れたテトラフルオロエチレン系樹脂成形用材料。前記テトラフルオロエチレン系樹脂として、好ましくはテトラフルオロエチレン99.9~99.9999モル%と特定のパーフルオロ系モノマー0.0001~0.1モル%との共重合体を使用する。

(2)

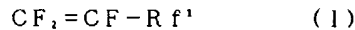
特開2001-288227

1

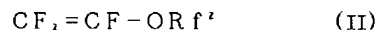
【特許請求の範囲】

【請求項1】 12GHzにおける比誘電率が2.2以下で誘電正接が $1.90 \times 10^{-4}$ 以下の成形品を与える高周波電気特性に優れたテトラフルオロエチレン系樹脂成形用材料。

【請求項2】 前記テトラフルオロエチレン系樹脂が、テトラフルオロエチレン99.9~99.9999モル%と、式(I)：



(式中、 $Rf^1$ は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロオレフィンおよび式(II)：



(式中、 $Rf^2$ は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)よりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマー0.0001~0.1モル%との共重合体であり、この共重合体の数平均一次粒径が0.05~0.5 $\mu$ mであるコロイド粒子の凝集体である請求項1記載の材料。

【請求項3】 前記テトラフルオロエチレン系樹脂が芯一般構造を有する一次粒子からなり、該粒子芯部がテトラフルオロエチレン99.9~99.9999モル%とヘキサフルオロプロピレンまたはパーフルオロ(メチルビニルエーテル)0.0001~0.1モル%との共重合体であり、かつ粒子殻部がテトラフルオロエチレン99.9~99.9999モル%とヘキサフルオロプロピレン0.001~0.1モル%との共重合体である請求項1記載の材料。

【請求項4】 前記粒子殻部の共重合体が芯部の共重合体よりも低い分子量である請求項3記載の材料。

【請求項5】 ベースト押出成形時における未焼成ビード外径ブレが、0.070%以下である請求項1~4のいずれかに記載の材料。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の材料を成形して得られる高周波電気特性に優れたテトラフルオロエチレン系樹脂成形品。

【請求項7】 請求項1~5のいずれかに記載の材料を成形し焼成し、焼成後に冷却速度20℃/分以下の冷却速度で徐冷して得られるテトラフルオロエチレン系樹脂成形品。

【請求項8】 請求項1~5のいずれかに記載の材料を被覆してなる高周波同軸ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、3~30GHzという高周波領域における各種電気特性に優れたテトラフルオロエチレン樹脂を使用する成形用材料および成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】電波を使用した通信手段の発展は目覚し

2

いものがある。使用電波も送信する情報量の増加にともなってますます高周波数領域が使用される傾向にある。たとえば無線LANや携帯電話には周波数300MHzまでのUHFが使用されているが、これから開発の中心となる高周波無線LANや衛星通信、携帯電話基地局などには3~30GHzのマイクロ波が使用される。

【0003】こうした高周波を使用する場合、コネクタなどの電気部品やケーシング、同軸ケーブルなどの通信機器に使用する資材の材料には、安定して低い比誘電率( $\epsilon_r$ )や、低い誘電正接( $\tan \delta$ )といった電気的特性と、成形加工が容易なこと、さらにはメッキやハンダ付けに耐えられる耐熱性などが要求される。そこで従来より、電気的特性に優れたフッ素系の樹脂が使用されている。

【0004】通信機器に使用されているフッ素系樹脂には、熔融加工できないポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のほか、熔融加工可能なテトラフルオロエチレン(TFE)-ヘキサフルオロプロピレン(HFP)共重合体(FEP、HFP含量6.9モル%以上)およびTFE-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)共重合体(PFA、PAVE含量1.5モル%以上)などがある。

【0005】しかしこれらの従来のフッ素系樹脂にもそれぞれ解決すべき課題がある。たとえば誘電正接や比誘電率の点からは双極子モーメントが小さい方が好ましく、TFEの単独重合体であるPTFEがもっとも優れている。しかし、PTFEは熔融加工ができないため成形加工法が制限され、また得られる成形品の細線化にも問題がある。FEPおよびPFAは熔融加工できる点で成形加工性は改善されており問題はないが、HFPやPAVEが共重合されているため双極子モーメントが大きくなり、その分、周波数の高いマイクロ波領域では電気的特性の低下が顕著に現れてしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、マイクロ波領域における高周波電気特性を向上させ、さらに成形加工性をも向上させようと研究を重ねた結果、TFEと微量のパーフルオロ系モノマーを共重合することにより、換言すれば、PTFEを微量のパーフルオロ系モノマーで変性することにより、PTFEよりも向上した高周波電気特性を有し、また芯一般構造の粒子とすることにより成形加工性も改善されることを見出した。

【0007】従来の常識では、前記のとおり、TFEの単独重合体であるPTFEの双極子モーメントを増大させる変性処理はPTFEの誘電正接(12GHzで $2.0 \times 10^{-4}$ )を高くするはずであり、確かにHFPを6.9モル%共重合したFEPやパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)を1.5モル%共重合したPFAでは誘電正接がそれぞれ $7.09 \times 10^{-4}$ (12GHz)および $6.44 \times 10^{-4}$ (12GHz)

(3)

特開2001-288227

3

z)と大幅に増加している。

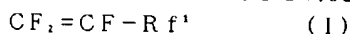
【0008】本発明において、誘電率および誘電正接の測定方法としては空洞共振法を用いる。空洞共振器を用いてサンプルを測定した場合共振周波数は低下するが、そこで測定した誘電率および誘電正接は一般的には無負荷の周波数での値として表記している。

【0009】しかし、特定のパーフルオロ系モノマーを0.0001~0.1モル%という微量共重合するときには、驚くべきことに従来の常識に反して、誘電正接がPTFEよりも低くなるのである。

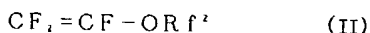
【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、マイクロ波領域である12GHzにおける比誘電率が2.2以下で誘電正接が $1.90 \times 10^{-4}$ 以下の成形品を与える高周波電気特性に優れたTFE系樹脂成形用材料に関する。

【0011】本発明において前記TFE系樹脂が、TFE99.9~99.9999モル%と、式(I)：



(式中、 $Rf^1$ は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロオレフィンおよび式(II)：



(式中、 $Rf^2$ は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)よりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマー0.0001~0.1モル%との共重合体であり、この共重合体の数平均一次粒径が0.05~0.5 $\mu m$ であるコロイド粒子の凝集体であることが好ましい。

【0012】本発明はまた、前記材料を成形して得られる高周波電気特性に優れたTFE系樹脂成形品、さらに前記材料で被覆してなる高周波同軸ケーブルにも関する。

【0013】さらにまた本発明は、前記材料を成形し焼成し、焼成後に冷却速度20℃/分以下の冷却速度で徐冷して得られるテトラフルオロエチレン系樹脂成形品にも関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の低い比誘電率と誘電正接を与えるTFE系樹脂成形用材料は、TFE99.9~99.9999モル%、好ましくは99.99~99.9999モル%と、式(I)および式(II)で示されるパーフルオロ系モノマーの少なくとも1種0.0001~0.1モル%、好ましくは0.0001~0.01モル%を共重合して得られる重合体である。かかるTFE系樹脂は溶融加工できない樹脂である。

【0015】式(I)で示されるパーフルオロオレフィンとしては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などがあげられ、式(II)で示されるパーフルオロ(アルキ

4

ルビニルエーテル)としては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)があげられる。これらのうち電気特性に優れる点から、HFPまたはPMVEが好ましい。

【0016】本発明のTFE系樹脂はFEPやPFAと異なり溶融加工できない樹脂であるが、数平均一次粒径が0.05~0.5 $\mu m$ 、好ましくは0.1~0.4 $\mu m$ 、より好ましくは0.2~0.3 $\mu m$ のコロイド粒子が凝集した凝集体の形態をとることにより、成形加工性を改善することができる。なお、この凝集体は当業者にPTFEファインパウダーと呼ばれることがある。コロイド粒子の数平均一次粒径が前記の範囲にあることによりペースト押出加工性が向上し、また凝集体とすることにより粉末の取扱い性などを向上させることができる。

【0017】さらにコロイド一次粒子を芯-殻構造とすることにより、成形性、とりわけペースト押出成形性に優れたものになる。

【0018】さらにまた、芯-殻構造を有するコロイド一次粒子の芯部をTFE99.9~99.9999モル%、好ましくは99.99~99.9999モル%とHFPまたはPMVE0.0001~0.1モル%、好ましくは0.0001~0.01モル%との共重合体で構成し、殻部をTFE99.9~99.9999モル%、好ましくは99.99~99.9999モル%とHFP0.0001~0.1モル%、好ましくは0.0001~0.01モル%との共重合体で構成することにより、成形加工性、電気特性などがとくに優れたものになる。なお、PFAで共重合するPAVEは通常PPVEであるが、本発明ではPMVEの方が電気特性の点で優れている。

【0019】前記のように、本発明で使用するTFE系樹脂は溶融加工できない樹脂であり、また高分子量のものではPTFEと同様に、圧力を加えることにより容易にフィブリル化する。したがって、ペースト押出などの成形法により加工する場合、前記芯-殻構造の殻部のTFE系共重合体を低分子量化し、フィブリル化を抑えることが望ましい。

【0020】本発明で使用する芯-殻構造のTFE系重合体のコロイド粒子は、一般的な水性分散重合法にしたがって、すなわち、たとえば含フッ素分散剤の存在下に重合開始剤を用いて水性媒体中で重合して製造することができる。

【0021】殻部の共重合体の分子量を低分子量化するには、連鎖移動剤を添加すればよい。連鎖移動剤としては、たとえばメタン、エタン、プロパン、ブタンなどの炭化水素、メタノール、エタノールなどの水溶性化合物などがあげられる。

【0022】本発明の材料は溶融加工できないため、PTFEと同じくペースト押出成形法、ラム押出成形法、

圧縮成形法などの成形法によって成形加工する。しかし、成形加工時の寸法安定性が格段に優れているため、たとえばペースト押出成形時における未焼成ビード外径ブレを0.070%以下、好ましくは0.065%以下に抑えることができる。ここで未焼成ビード外径ブレとは、ビード径(RR700)のバラツキの標準偏差をビード径の平均値で除した値であり、未焼成ビード外径ブレが大きいと押出成形物の表面が波を打つ(ウネリ)ようになる。

【0023】得られた成形物は、通常、続いて焼成される。焼成温度は360~400℃が適当である。また、焼成後の冷却は空气中で放冷してもよいが、少なくとも250℃までは20℃/分以下の冷却速度で徐冷すると誘電正接の低い成形品が得られる。

【0024】かくして得られる本発明の成形品は、マイクロ波領域(3~30GHz)における電気特性に優れたものであり、その比誘電率は2.2以下であり、誘電正接はマイクロ波領域で $1.90 \times 10^{-4}$ 以下、好ましくは12GHzにおける誘電正接が $1.90 \times 10^{-4}$ 以下、さらに好ましくは12GHzにおける誘電正接が $1.80 \times 10^{-4}$ 以下である。

【0025】本発明の成形品は30GHzを超えるミリ波領域でも使用でき、もちろん3GHzより低いUHF(極超短波)領域でも使用できる。

【0026】成形品の形態としては、とくに限定されないが、誘電損失が最も問題となり、優れたペースト押出成形性が要求される同軸ケーブルの被覆材料としてとくに有用である。そのほか、ハンダ付けが必要となるコネクタ、プリント基板としても好適である。本発明のTFE系樹脂の成形品はPTFEと同様の耐熱性を有している

のでハンダ付け時の耐熱性に問題はない。

【0027】本発明の使用するTFE系樹脂は、前記のとおりコロイド粒子の凝集体であることが好ましいが、重合で得られたコロイド粒子の水性分散液を濃縮・安定化した水性分散体の形態であってもよい。この場合は、ガラスクロスなどに含浸して、たとえばプリント基板を製造するための材料として好適に使用できる。

【0028】

【実施例】つきに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

【0029】なお、本発明の実施例で測定した各物性値はつぎの方法で測定したものである。

【0030】(TFE/HFPモル比の算出方法)重合開始直後、芯部形成直後、殻部にHFPを仕込んだ直後および殻部形成直後に、オートクレーブ内の気相部分よりガスを採取する。ガスクロマトグラフ((株)島津製作所製GC-14B)を用いて、それぞれ採取したガスを分析し、得られたTFEおよびHFPのピーク面積の比よりTFE/HFPモル比を算出する。

【0031】芯部の重合開始時および芯部形成直後のTFE/HFPのモル比の差より芯部でのHFPの消費モル量を求める。同様に殻部にHFPを仕込んだ直後および殻部形成直後のTFE/HFPのモル比の差より殻部でのHFPの消費モル量を求める。全重合に消費したTFEのモル量を上記芯部および殻部で消費したHFPの消費モル量の総和で除した値をTFE/HFPのモル比とする。

【0032】(TFE/PMVEモル比の算出方法)重合終了時に気相部よりガスを0.5ml採取し、ガスクロマトグラフ((株)島津製作所製GC-14B)を用いてTFE/PMVEモル比を求めようとしたが、PMVEのピークが検出されなかったため、重合開始時に仕込んだPMVEの全量が反応していた。

【0033】そこで、TFE/PMVEモル比は、重合で消費されたTFEのモル量を重合開始時に仕込んだPMVEモル量で除した値として求める。

【0034】(コロイド粒子の数平均一次粒径)TFE系重合体のラテックスを固形分0.15重量%まで水で希釈し、希釈したラテックスの単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真により定方向径を測定して決定した数基準長さ平均粒子径とを測定して作成した検量線を用い、各試料について測定した上記透過率から決定する。

【0035】(未焼成ビード外径ブレ)シリンダー(内径25.4mm)付きの押出ダイ(絞り角30度、下端に内径0.95mm、ランド長さ2.0mmのオリフィスを有する)を備えた押出機(RR700)、およびこの押出機のオリフィス出口から10mm下に配置されたレーザー外径測定機(KEYENCE社製のLS-5000)を使用する。ここでRRとは、REDUCTION RATIO(絞り比)の略称であり、ペースト押出における押出機のペーストが充填されるシリンダ部と押出ダイ出口部との各断面積比をいう。

【0036】まず、TFE系重合体凝集粉末(ファインパウダー)50gと押出助剤である炭化水素油(出光石油化学(株)製のIP1620)10.6gとをガラスビン中で混合し、室温(25±2℃)で1時間熟成する。

【0037】つきに押出機のシリンダーに上記混合物を充填し、シリンダーに挿入したピストンに5.7MPaの負荷を加えて1分間保持したのち直ちに室温においてラム速度20mm/分でオリフィスから押し出す。押出操作の後半部分で圧力が平衡状態になる時期に押出されたビードの外径をレーザー外径測定機により連続的に測定する。

【0038】得られた測定値を統計処理し、押出ビード外径のバラツキの標準偏差を押出ビード外径の平均値で除した値に100を乗じた値を未焼成ビード外径ブレとし、百分率(%)で表わす。

(5)

特開2001-288227

7

【0039】(標準比重) ASTM D4895-89にしたがって作製されたサンプルを用い、水置換法によって測定する。

【0040】(比誘電率および誘電正接) TFE系重合体の凝集粉末(ファインパウダー)を円柱状に圧縮成形し、この円柱から0.5mmの厚さのフィルム状に切り出し、得られたフィルムを380℃で5分間焼成する。焼成後、1℃/分の冷却速度で250℃まで徐冷し、250℃にて5分間保持したのち、常温まで放冷する。この焼成処理されたTFE系成形品について、ネットワークアナライザー(ヒューレットパッカード社製のHP8510)を使用し、空洞共振器で共振周波数およびQ値の変化を測定して、12GHzにおける比誘電率( $\epsilon_r$ )および誘電正接( $\tan \delta$ )を求める。

【0041】(押出圧力) シリンダー(内径25.4mm)付きの押出ダイ(絞り角30度、下端に内径0.95mm、ランド長さ2.0mmのオリフィスを有する)を備えた押出機を使用する。

【0042】まず、TFE系重合体凝集粉末(ファインパウダー)50gと押出助剤である炭化水素油(出光石油化学(株)製のIP1620)10.6gとをガラスビン中で混合し、室温(25±2℃)で1時間熟成する。

【0043】つぎに押出機のシリンダーに上記混合物を充填し、シリンダーに挿入したピストンに5.7MPaの負荷を加えて1分間保持したのち直ちに室温においてラム速度20mm/分でオリフィスから押し出す。押出操作の後半部分で圧力が平衡状態になる時点の圧力(N)をシリンダー断面積で除した値を押出圧力(MPa)とする。

#### 【0044】実施例1

ステンレススチール製アンカー型攪拌機と温度調節用ジャケットを備えた内容量6リットルのステンレススチール製オートクレーブに、脱イオン水2960ml、パラフィンワックス120gおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム4.4gを仕込み、85℃に加温しながら窒素ガスで3回、TFEガスで2回系内を置換し、酸素を除いた。ついでHFP10mlを系内に仕込み、さらにTFEガスを導入して系内を0.74MPaにし、250rpmでの攪拌下、内温を85℃に保った。

【0045】つぎに水20mlにジコハク酸パーオキシド243mgを溶かした水溶液をTFEで圧入し、さらに水20mlに溶解した過硫酸アンモニウム15.3mgを溶かした水溶液をTFEで圧入し、オートクレーブ内を0.78MPaに上げ、重合反応を開始した。重合反応が進行するにしたがって系内の圧力が低下するのでTFEを導入して圧力を0.78±0.05MPaに保ち、攪拌速度を250rpmに反応温度を85℃に維持した。

【0046】TFEが1175g消費された時点(芯部

8

の形成)で連鎖移動剤としてエタンガスを20ml仕込み、TFEを連続して供給しながら重合を継続して殻部の共重合体を形成した。TFEが1305g消費された時点(反応開始から9.3時間後)で攪拌およびTFEの供給を停止し、直ちにオートクレーブ内のガスを放出して反応を終了し、TFE系重合体のラテックスを得た(ポリマー濃度30.3重量%)。このラテックス中のコロイド粒子の数平均一次粒径は0.29μmであり、モノマー仕込み量から算出した共重合組成は、芯部がTFE/HFP=99.9970/0.0030(モル比)であり、殻部が低分子量のTFE単独重合体であった。

【0047】このラテックスを定法により凝析し、さらに洗浄して樹脂コロイド粒子の凝集体を得、さらに130℃で18時間乾燥してTFE系樹脂粉末を製造した。

【0048】ついで得られたTFE系樹脂粉末を用いて、前記の要領でペースト押出成形時の押出圧力と未焼成ビード外径ブレを測定した。その結果、押出圧力30.8MPaで連続した押出ビードが得られた。このビードの未焼成ビード外径ブレは0.062%であった。

【0049】さらに、前記の要領でTFE系重合体粉末の成形品の標準比重(SSG)ならびに12GHzにおける比誘電率( $\epsilon_r$ )および誘電正接( $\tan \delta$ )を測定したところ、それぞれ2.191、2.09および $1.85 \times 10^{-4}$ であった。

#### 【0050】実施例2

ステンレススチール製アンカー型攪拌機と温度調節用ジャケットを備えた内容量6リットルのステンレススチール製オートクレーブに、脱イオン水2960ml、パラフィンワックス120gおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム4.4gを仕込み、85℃に加温しながら窒素ガスで3回、TFEガスで2回系内を置換し、酸素を除いた。ついでHFP10mlを系内に仕込み、さらにTFEガスを導入して系内を0.74MPaにし、250rpmでの攪拌下、内温を85℃に保った。

【0051】つぎに水20mlにジコハク酸パーオキシド243mgを溶かした水溶液をTFEで圧入し、さらに水20mlに溶解した過硫酸アンモニウム15mgを溶かした水溶液をTFEで圧入し、オートクレーブ内を0.78MPaに上げ、重合反応を開始した。重合反応が進行するにしたがって系内の圧力が低下するのでTFEを導入して圧力を0.78±0.05MPaに保ち、攪拌速度を250rpmに反応温度を85℃に維持した。

【0052】TFEが1179g消費された時点(芯部の形成)でHFPガス65mlと連鎖移動剤としてエタンガスを10ml仕込み、TFEを連続して供給しながら重合を継続して殻部の共重合体を形成した。TFEが1335g消費された時点(反応開始から13.9時間後)で攪拌およびTFEの供給を停止し、直ちにオート

クレープ内のガスを放出して反応を終了し、TFE系重合体のラテックスを得た（ポリマー濃度30.8重量%）。このラテックス中のコロイド粒子の数平均一次粒径は0.29 $\mu$ mであり、モノマー仕込み量から算出した共重合組成は、芯部がTFE/HFP=99.9970/0.0030（モル比）であり、殻部がTFE/HFP=99.981/0.019（モル比）であった。

【0053】このラテックスを定法により凝析し、さらに洗浄して樹脂コロイド粒子の凝集体を得、さらに130℃で18時間乾燥してTFE系樹脂粉末を製造した。

【0054】ついで得られたTFE系樹脂粉末を用いて、実施例1と同様の要領でペースト押出成形時の押出圧力と未焼成ビード外径ブレを測定した。その結果、押出圧力28.8MPaで連続した押出ビードが得られた。このビードの未焼成ビード外径ブレは0.065%であった。

【0055】さらに、実施例1と同様の要領でTFE系重合体粉末の成形品の標準比重（SSG）ならびに12GHzにおける比誘電率（ $\epsilon_r$ ）および誘電正接（ $\tan \delta$ ）を測定したところ、それぞれ2.185、2.12および $1.66 \times 10^{-4}$ であった。

【0056】比較例1

ステンレススチール製アンカー型攪拌機と温度調節用ジャケットを備えた内容量6リットルのステンレススチール製オートクレープに、脱イオン水2960ml、パラフィンワックス120gおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム4.4gを仕込み、85℃に加温しながら窒素ガスで3回、TFEガスで2回系内を置換し、酸素を除いた。ついでTFEガスを導入して系内を0.74MPaにし、250rpmでの攪拌下、内温を85℃に保った。

【0057】つぎに水20mlにジコハク酸パーオキサイド180mgを溶かした水溶液をTFEで圧入し、さらに水20mlに溶解した過硫酸アンモニウム11.3\*

\*mgを溶かした水溶液をTFEで圧入し、オートクレープ内を0.78MPaに上げ、重合反応を開始した。重合反応が進行するにしたがって系内の圧力が低下するのでTFEを導入して圧力を0.78 $\pm$ 0.05MPaに保ち、攪拌速度を250rpmに反応温度を85℃に維持した。

【0058】TFEが1305g消費された時点（反応開始から8.3時間後）で攪拌およびTFEの供給を停止し、直ちにオートクレープ内のガスを放出して反応を終了し、PTFEのラテックスを得た（ポリマー濃度30.3重量%）。このラテックス中のPTFEコロイド粒子の数平均一次粒径は0.32 $\mu$ mであった。

【0059】このPTFEラテックスを定法により凝析し、さらに洗浄してコロイド粒子の凝集体を得、さらに130℃で18時間乾燥してPTFE粉末を製造した。

【0060】ついで得られたPTFE粉末を用いて、実施例1と同様の要領でペースト押出成形時の押出圧力と未焼成ビード外径ブレを測定した。その結果、押出圧力58.9MPaで連続した押出ビードが得られたが、このビードの未焼成ビード外径ブレは0.112%であり、表面が波を打ったようになった。

【0061】さらに、実施例1と同様の要領でTFE系重合体粉末の成形品の標準比重（SSG）ならびに12GHzにおける比誘電率（ $\epsilon_r$ ）および誘電正接（ $\tan \delta$ ）を測定したところ、それぞれ2.179、2.7060および $2.00 \times 10^{-4}$ であった。

【0062】

【発明の効果】本発明のTFE系樹脂成形用材料は、成形加工が容易で、しかも3~30GHzというマイクロ波領域でも電気特性、とくに低い誘電正接を有し、かつ表面の平滑性に優れた成形品を与えることができる。したがって、とくに衛星通信機器、携帯電話基地局などのマイクロ波を使用する機器に使用する資材、たとえば同軸ケーブルなどの被覆材料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H 0 1 B 11/18

H 0 1 B 11/18

Z 5 G 3 1 9

//(C 0 8 F 214/26

(C 0 8 F 214/26

214:28

214:28

216:14)

216:14)

B 2 9 K 27:00

B 2 9 K 27:00

B 2 9 L 31:34

B 2 9 L 31:34

C 0 8 L 27:18

C 0 8 L 27:18

(72)発明者 笠井 俊二

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 吉本 洋之

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

# BEST AVAILABLE COPY

(7)

特開2001-288227

(72)発明者 矢野 真一  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内  
(72)発明者 清水 哲男  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4F071 AA27 BA01 BB06 BC07  
4F207 AA17C AA17E AD03 AD15  
AE03 AE10 AG14 AH35 KA01  
KA17 KB18 KF01 KK51 KK52  
4J026 AA26 AC33 BA11 BA12 DA04  
DB04 FA07 GA01  
4J100 AC21Q AC26P AC27Q AE39Q  
CA04 CA29 DA55  
5G305 AA02 AA14 BA13 BA25 CA03  
CA38 DA23  
5G319 FA01 FB01 FC08